

**PAT-NO:** JP363128166A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 63128166 A  
**TITLE:** EXTERNAL PARTS FOR TIMEPIECE

**PUBN-DATE:** May 31, 1988

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**

IMAI, KIYOHIRO

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**

SEIKO EPSON CORP N/A

**APPL-NO:** JP61273591

**APPL-DATE:** November 17, 1986

**INT-CL (IPC):** C23C014/08 , C23C014/32 , G04B037/22

**US-CL-CURRENT:** 427/529 , 428/704

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide parts having superior corrosion and wear resistances, adhesion and high ornamental value by carrying out

**two-color finishing with a golden gold alloy film and a hard titanium oxide film having a blue color tone.**

**CONSTITUTION:** A stainless steel (SUS 304) watchcase 1 is coated with  $\geq 23$ -k. Au-Ni-In alloy film 2 by electroplating. The coated case 1 is set in a vacuum chamber and subjected to ionic bombardments by impressing a prescribed voltage in gaseous Ar to clean the surface of the case 1. The vacuum chamber is then returned to a prescribed pressure by exhausting the gaseous Ar, oxygen is introduced to a prescribed pressure and plasma is generated by impressing a prescribed voltage to coat the case 1 with a blue titanium oxide film 3 by ion plating. The part of the case 1 on which the blue film 3 is left is masked with an org. resist 4, the resist 4 is baked and the film 3 is removed except the masked part with a removing soln. contg. a strong acid. The resist 4 is finally removed with an org. solvent and a two-color finished case is obtd.

**COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-128166

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月31日

C 23 C 14/08

8520-4K

14/32

8520-4K

G 04 B 37/22

B-7620-2F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 時計用外装部品

⑰ 特 願 昭61-273591

⑱ 出 願 昭61(1986)11月17日

⑲ 発 明 者 今 井 清 博 長野県岡谷市長地2240番地 岡谷プレジジョン株式会社内

⑳ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 時計用外装部品

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属または合金を用いた時計用外装部品の表面に金あるいは金合金層と、イオンプレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜を積層して形成し、上層を部分的に剝離し、一部分あるいは全体に二色の層を形成したことを特徴とする時計用外装部品。

(2) 酸化チタン被膜がTiO<sub>2</sub>又はTiO<sub>3</sub>の内の一種又は二種の化合物を主体としていることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の時計用外装部品。

(3) 金属または合金が、ステンレス、金、銅合金、アルミ合金、亜鉛合金、鉄合金であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の時計用外装部品。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は金属または合金の表面に金あるいは金合金層とイオンプレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜により、金色と青系の二色に仕上げた時計用外装部品に関する。

## 〔発明の概要〕

本発明は時計用外装部品において金属または合金の基材上を、金あるいは金合金層とし、イオンプレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜を被覆して積層し、さらに上層を部分的に剝離することにより、一部または全体に金色と青系色との二色の色調を有する耐食性、密着性、耐摩耗性に優れた装飾的価値の高い時計用外装部品を提供するところにある。

## 〔従来の技術〕

従来の金色と青系色の二色を形成した時計用外装部品は、金メッキと青系色塗装による組合せま

たは、アルマイト法による組合せによるものであつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし従来の方法では、青系色塗装はマスキング治具等で機械的に行う必要があり複雑な立体形状の時計ケース等では、マスキング治具費用が高価であり、応用はほとんど不可能であつた。また、アルマイトでは傷がついた場合に耐食性が劣化するという問題点があつた。又これらの方法による外観は、金属感がなく低級品の一部程度に限定されていた。本発明はこの様な問題点を解決するもので、その目的とするところは化学的に安定な金あるいは金合金による金色と、表面硬度がHV1000を有する耐摩耗性、耐擦傷性、耐食性に優れた青系色の色調を呈するチタン系硬質被膜層を用いて二色に仕上げることにより、耐食性、耐摩耗性、密着性に優れた装飾的価値の高い時計用外装部品を提供するところにある。

である金あるいは金合金層が時計用外装部品として要求される耐食性を確保している。

上層として積層される酸化チタン被膜はイオンブレーティング法により形成されるが、一般的にイオンブレーティング法により得られる被膜は相対的にピンホールの介在するものがほとんどであるため、該被膜を被膜する以前に高耐食金属である金または金合金メッキを施し、耐食性を確保しておく必要がある。素材としての金属又は合金が銅合金、亜鉛、亜鉛合金、アルミ合金、鉄合金等の低耐食性材料の場合は、金あるいは金合金層の下地層として銅メッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ等を単一または数種を積層することにより耐食性をある程度確保するのが一般的である。次に金あるいは金合金層上にイオンブレーティング法により青系色の酸化チタン被膜を被覆する。該被膜はHV1000以上の硬度を有するため、耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、且つイオンブレーティング法により生成されるため下地層としての金あるいは金合金との密着性が極めてよく、また金

〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために本発明の時計用外装部品は、

- (1) 金属又は合金の表面に金あるいは金合金層とイオンブレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜を積層して形成し、上層を部分的に剝離し、一部分あるいは全体に二色の層を形成したことを特徴とする。
- (2) 酸化チタン被膜がTiO又はTiO<sub>2</sub>の内の一種又は二種の化合物であることを特徴とする。
- (3) 金属または合金が、ステンレス、金、銅合金、ニッケルまたはニッケル合金を被覆した銅合金、アルミ合金、亜鉛合金、鉄合金であることを特徴とする。

〔作用〕

本発明の上記構成によれば金属または合金材料の時計用外装部品の表面に金あるいは金合金層の金色と酸化チタン被膜の青系色とを用いた二色の仕上げを形成していることにより、高耐食性金属

あるいは金合金層との熱膨張率の差も少なくイオンブレーティング処理後の素材の温度低下による剝離現象も全く無い。さらに酸化チタン被膜の色調が青系色のため時計用外装部品として十分な装飾的価値を有している。次に該青系色の酸化チタン被膜を部分的に残したい部分に有機系レジストによりマスキングし、マスキング部以外の該被膜を剝離し、さらに該被膜をマスキングした有機系レジストを剝離することにより一部分あるいは全体に二色の色調を有する時計用外装部品に仕上げる。前記構成により素材としての金属あるいは合金の耐食性を向上させ、外観及び品質とも最良の金あるいは金合金層とイオンブレーティング法による密着性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた青系色被膜とを一部分あるいは全体に二色を呈する時計用外装部品への適用を可能としたものである。該金あるいは金合金の厚さは3μmから5μmが経済的又は機能的に最適であるが凹部の場合は耐摩耗性が要求されないため0.1μm程度まで膜厚を薄くすることができる。また凸部の場合は耐摩耗

性が要求されるため、形状によつては $10\mu\text{m}$ まで厚付けする必要がある。

金合金の組成においては金を基本とした合金で且つ金色系外観であればすべて適用できる。次にイオンブレーティング法による青系の酸化チタン被膜は、チタン又はチタン合金を蒸発源とし酸素ガスを反応性ガスとして生成されるチタンと酸素元素との化合物が適用できうる。該被膜の厚みは生産性、機能性より $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲が最適であるが $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲に拡げても $Hv1000$ 以上と硬いため耐摩耗性、耐擦傷性、密着性の効果は何ら変らない。二色仕上げの方法については前述の方法以外に金あるいは金合金層形成後、金あるいは金合金色を残したい部分に無機系レジストにてマスクングし、イオンブレーティング法により全面に青系色被膜を被覆したのち、無機系レジストを剝離することにより容易に二色仕上げが可能となる。二つの方法の使い分けはレジスト面積をより少なくし生産性を上げる目的で選択するのが一般的である。

後第1図(c)に示す様にマスクング部以外の青系色被膜層3を強酸系剝離液により剝離し、次に第1図(d)に示す様に部分マスクングした有機レジスト4を有機系溶剤により剝離し二色仕上げ時計ケースを製作した。この方法にて製作したステンレス時計ケースは、青系色被膜層の硬度が $Hv1200$ あり、人工汗耐食試験( $40^{\circ}\text{C}\times$ 湿度 $90\%\times 48\text{Hr}$ )、人工海水( $40^{\circ}\text{C}\times$ 湿度 $90\%\times 48\text{Hr}$ )、折り曲げ試験( $180^{\circ}$ 折り曲げ)、熱ショック試験( $300^{\circ}\text{C}\times 10$ 分加熱→水中急冷、5回繰り返す)、耐摩耗試験(牛皮上にて $500\text{g}$ 荷重を時計ケースにかけ、 $5\text{cm}$ ストロークにて時計ケースの二色境界部を3万回繰り返す)、耐擦傷試験(ビニール上 $1\text{m}$ より20回繰り返す落下する)を行ない上記試験結果はすべて時計ケースとしての耐食性、密着性、耐摩耗性、耐擦傷性を十分満足するものであった。

以下本発明について実施例に基づいて説明する。

#### 〔実施例1〕

ステンレス材料(908304)により形成された時計ケースに電気メッキにより $23\text{K}$ 以上 $\text{Au-Ni-In}$ 合金被膜 $6\mu\text{m}$ を被覆した。前記ステンレス製時計ケースをイオンブレーティングに先だちアルゴンガスを $10\text{Pa}$ 、基板への印加電圧 $0.5\text{KV}$ でイオンボンバードメントを行い時計ケース表面のクリーニングを行つた。次にアルゴンガスを排出し真空室内を $3\times 10^{-2}\text{Pa}$ に戻した後、改めて反応性ガスとして酸素を $2\times 10^{-1}\text{Pa}$ まで導入し、基板電圧を $0.3\text{KV}$ 印加し、プラズマを発生させ、金属チタンをボート加熱方式で加熱蒸発させチタンと酸素の化合物である青系色の酸化チタン被膜を $1\mu\text{m}$ 被覆した。第1図(a)は上記方法により形成した時計ケースの被膜の構成を示す。次に第1図(b)に示す様に青系色被膜層3を残したい部分に有機レジスト4を用いてマスクングを行ない、マスクング焼成

#### 〔実施例2〕

黄銅材料の時計ケースを用い、下地層としてニッケルメッキを $5\mu\text{m}$ 施し、その上に $\text{Au-Ni-In}$ 合金メッキを $5\mu\text{m}$ 施した。この状態を第2図(a)に示す。次に第2図(b)に示す様に $\text{Au-Ni-In}$ 合金メッキ層を残したい部分を、無機レジストにてマスクングし焼成する。その後、第2図(c)に示す様に金属T1を蒸発源とし、酸素を反応性ガスとしてイオンブレーティングを行い該 $\text{Au-Ni-In}$ 合金メッキ層2上に青系色被膜層3を $3\mu\text{m}$ 被覆した。次に第2図(d)に示す様に無機レジスト7を有機系溶剤により剝離し金色と青系色の二色時計ケースを製成した。この場合の時計ケースの青系色被膜層の表面硬度は $Hv1500$ を有し、〔実施例1〕と同様の品質試験の結果、時計ケースとしての耐食性、密着性、耐摩耗性、耐擦傷性を十分満足できた。

#### 〔発明の効果〕

以上述べた如く本発明によれば時計用外装部品

の表面に化学的安定で且つ装飾的価値の高い金あるいは金合金層による金色と表面硬度がHV1000以上を有する耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた酸化チタン被膜層の青系色とを用いて二色に仕上げたことにより、従来になく耐食性、密着性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、且つ金色と青系色とのコンビネーションによる装飾的価値の非常に高い時計用外装部品を提供することが可能となつた。適用に当つては時計用文字板、針、バンド等の時計用外装部品はもちろんメガネフレーム、ライター、ネクタイピン、装身具等の装飾部品すべてに適用可能である。

5 … 黄銅素材

6 … ニッケルメッキ層

7 … 無機レジスト

以上

出願人 セイコーエプソン株式会社

代理人 弁理士 最上 務

他1名

#### 4. 図面の簡単な説明

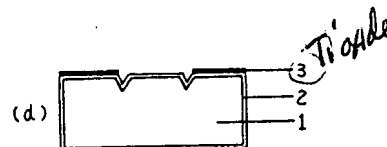
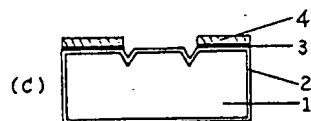
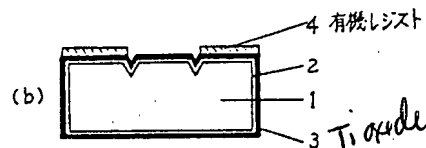
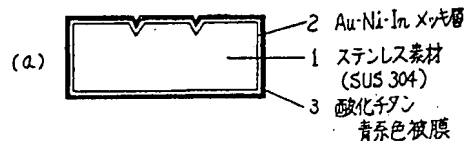
第1図、第2図は本発明による時計用外装部品の実施例の各工程を示す断面図である。

1 … ステンレス (SUS304) 素材

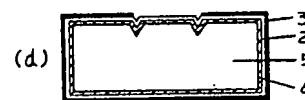
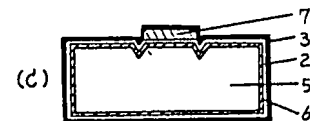
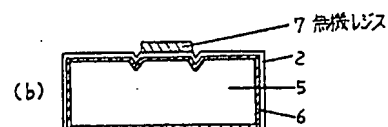
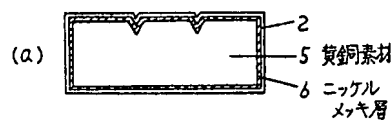
2 … Au-Ni-Inメッキ層

3 … 酸化チタン青系色被膜

4 … 有機レジスト



第1図



第2図